

補助事業番号 2021M-230
補助事業名 2021年度 マルチバンドギャップ半導体を用いた人工光合成技術の開発
補助事業
補助事業者名 佐賀大学理工学部電気電子工学部門 教授 田中 徹

1 研究の概要

本研究では、バンド反交差作用によりユニークなバンドエンジニアリングが可能なマルチバンドギャップ半導体 $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ (ZnTeO)に着目し、太陽光による水分解水素製造に適したエネルギーバンドと光電極構造を実現することで、これまでにない新たな人工光合成技術を開拓することを目的として研究を行った。水素生成に適したバンド構造を有する ZnTeO の分子線エピタキシャル成長条件を見出した後に、ドナー添加による中間バンドの電子占有率増加の効果について明らかにした。その後、n型半導体とのヘテロ接合効果について検討することでより大きな光電流が得られる構造を明らかにすることで、本材料を用いた水素生成において約 $20 \cdot \text{mol}/\text{cm}^2/\text{h}$ の生成レートを得るとともに、中間バンドを介した二段階光吸収による寄与を確認することに成功した。また、新たなヘテロ接合形成用n型半導体として $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ (ZnNiO)混晶半導体に着目し、分子線エピタキシャル成長による作製条件を確立した後、Ni組成と基礎特性の関係を明らかにした。本研究により ZnTeO が水素発生光電極材料としても有用であることを初めて実証できたことから、将来の脱炭素社会実現に向けた新たな人工光合成の基礎技術として期待される。

2 研究の目的と背景

太陽光と水を利用して水素を生成する人工光合成は、将来の持続可能な社会の実現に向け、二酸化炭素など温室効果ガスを削減しながら、無尽蔵かつ貯蔵可能な次世代エネルギー創製技術として大きな期待が寄せられている。しかしながら、頻繁に使用されている酸化チタンや酸化タングステンなどの酸化物半導体の多くはバンドギャップが大きいことから、太陽光に5%程度しか含まれない紫外線によってのみ水素生成が可能となっているため、その変換効率は未だに低く実用レベルには至っていない。効率向上のためには、太陽光に含まれる可視光の吸収により、酸化還元反応を効率良く起こすことができる材料の開発が重要な課題の一つである。

ホスト材料に対して電気陰性度、原子半径の大きく異なる元素をわずかに添加した高不整合材料では、添加不純物による局在準位と元来の伝導帯との間で生じるバンド反交差作用により中間バンドが形成されることが知られている。例えば、 ZnTe にわずかに O を添加した $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ (ZnTeO)では、伝導帯の底から $0.7 \sim 0.8\text{eV}$ 程度低いエネルギー位置に中間バンドが形成される。価電子帯から中間バンド、中間バンドから伝導帯、価電子帯から伝導帯の計3つの電子遷移を活用できれば、幅広い波長の光を吸収でき、酸化還元反応の効率向上が期待できるが、これまでに ZnTeO を水素生成に用いた例はない。

そこで本事業では、マルチバンドギャップ半導体ZnTe0材料に着目し、太陽光による水分解水素製造に適したエネルギーバンドと光電極構造を実現することで、これまでにない新たな人工光合成技術を開拓することを目的とした。

3 研究内容

(1) 水素生成に適したZnTe0の分子線エピタキシャル成長と水分解反応の評価

(URL: <http://www.sc.ec.saga-u.ac.jp/research.html>)

分子線エピタキシャル成長法を用いて、水素生成に適したバンド構造を有するZnTe0薄膜(図1)の成長とヘテロ接合構造の検討を行った。中間バンドの電子占有率を増加させることを目的に、ドナー不純物の添加効果を明らかにすると共に、n型半導体としてn-ZnS, n-ZnOを用いたヘテロ接合構造を形成し、光電気化学特性を評価することにより、n-ZnSを用いたヘテロ接合構造が大きな光電流を取り出すために有効であることを実証した。

これらの成果に基づき、n-ZnS/ZnTe/ZnTe0/p-ZnTe光電極を用いて、水分解による水素生成実験を行った結果、水素生成レートとして約20・mol/cm²/hを得た。また、中間バンドを介した二段階光吸収の寄与を初めて確認することができた。(図2)

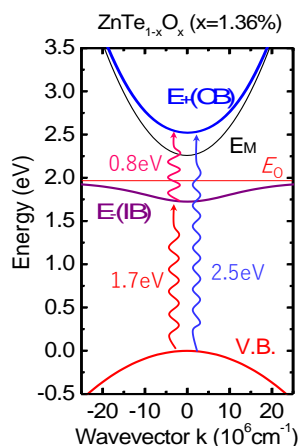


図1 ZnTe0のエネルギーバンド構造

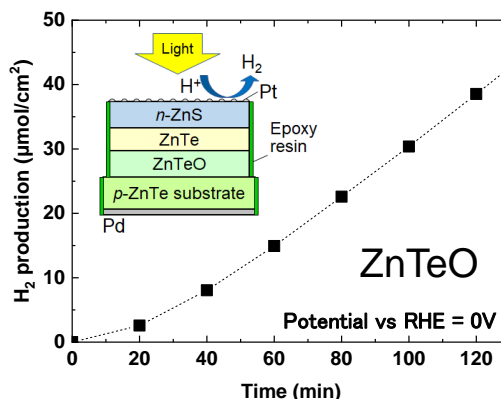


図2 ZnTe0光電極の照射下での水素生成量の時間変化

(2) 新しいn型透明導電膜を用いたヘテロ接合構造形成による効率向上の取り組み

(URL:

<http://www.sc.ec.saga-u.ac.jp/research.html>)

電子取り出し効率向上のため、ZnTe0に適合する低い電子親和力を有するn型ワイドギャップ半導体として、Zn0とNi0の混晶材料に着目し、分子線エピタキシャル成長法による高品質Ni0薄膜の成長条件を把握した後、

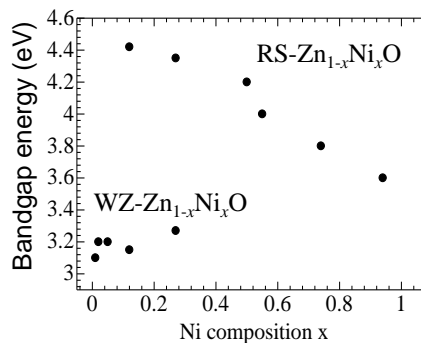


図3 ZnNi0のバンドギャップとNi組成の関係

Zn_{1-x}Ni_xO (ZnNiO) 混晶薄膜の成長を行った。その結果、幅広いNi組成範囲を有するZnNiO薄膜を得ることに成功し、Ni組成による結晶学的、光学的、電気的特性など基礎物性の変化を明らかにした。特に、Ni組成 $x=0.5$ 付近で4eVを超える大きなバンドギャップが得られることが明らかとなり、今後、n型伝導制御の実現により、ZnTeOの有望なヘテロ接合材料となると期待される。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

最大の再生可能エネルギーである太陽光と水を用いた水素生成技術は、将来の脱炭素社会実現に向けて大きな期待が寄せられている。本研究により、マルチバンドギャップ半導体ZnTeOを用いた水素生成を初めて実証でき、今後、さらなる改善による効率向上が期待されることから、持続可能な社会の実現への貢献が期待される。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

申請者は、II-VI族半導体ZnTe系材料を用いた発光ダイオード(LED)や太陽電池など光デバイスの研究に2000年から従事してきた。ZnTeを用いた緑色LEDにおいて市販GaP LEDと同レベルの効率を達成した後、このデバイス作製技術を太陽電池に活用し、マルチバンドギャップ半導体ZnTeOを用いた中間バンド型太陽電池の開発を進めてきた。本研究では、このマルチバンドギャップ半導体ZnTeOの新しい応用として、太陽光からの水素発生光電極に用いることを試みた。その結果、ZnTeOが水素発生光電極としても有用であることを実証できたことから、本材料の新たな展開が期待できる。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

論文発表

- 1) Tooru Tanaka, Shuji Tsutsumi, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Kin Man Yu, Improved two-step photon absorption current by Cl-doping in ZnTeO-based intermediate band solar cells with n-ZnS layer, Solar Energy Materials & Solar Cells Vol. 235 (2022) p. 111456 (5 pages). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111456>
- 2) Tooru Tanaka, Ryusuke Tsutsumi, Tomohiro Yoshinaga, Takaki Sonoyama, Katsuhiko Saito, Qixin Guo and Shigeru Ikeda, Effect of heterojunction structures on photoelectrochemical properties of ZnTe-based photocathodes for water reduction, RSC Advances, Vol. 13, (2023) pp. 575–580. <https://doi.org/10.1039/D2RA06301H>

学会発表予稿

- 1) 堤龍介, 吉永智大, 齊藤勝彦, 郭其新, 池田茂, 田中徹, 分子線エピタキシー法による光触媒応用を目指したZnTe薄膜の成長と光電気化学特性の評価, 2021年度応用物理学会九州支部学術講演会, オンライン, 2021年12月4日, 4Bp-13.
- 2) Muhamad Mustofa, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Tooru Tanaka, Growth of

phosphorus-doped ZnTe thin films using InP dopant sources by MBE, The 6th Asian Applied Physics Conference (Asian-APC), 4 December, 2021, Online, 4Dp-2.

- 3) 園山 天暉, 堤 龍介, 齊藤 勝彦, 池田 茂, 郭 其新, 田中 徹, 太陽光水素生成のための ZnTe 薄膜の作製と光電気化学特性の評価, 第 12 回半導体材料・デバイスフォーラム, オンライン, 2021 年 12 月 11 日, 0-8.
- 4) 堤 龍介, 齋藤 勝彦, 郭 其新, 池田 茂, 田中 徹, 分子線エピタキシー成長による ZnTe 光電極を用いた水の還元反応の評価, 2022 年第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学+オンライン, 2022 年 3 月 23 日, 23p-E106-2.
- 5) Muhamad Mustofa, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Tooru Tanaka, Growth and characterization of phosphorus-doped ZnTe thin films by MBE, 2022 年第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学+オンライン, 2022 年 3 月 25 日, 25p-D113-2.
- 6) Muhamad Mustofa, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, and Tooru Tanaka, MBE Growth and Characterization of Phosphorus-doped ZnTe Thin Films, 2022 年度日本表面真空学会九州支部学術講演会(九州表面・真空研究会 2022), 佐賀大学, 2022 年 6 月 11 日, 14.
- 7) 堤 龍介, 齊藤 勝彦, 郭 其新, 池田 茂, 田中 徹, 分子線エピタキシー成長による n-ZnS/ZnTe 光電極を用いた水の還元反応の評価, 第 19 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 金沢市文化ホール(ハイブリッド), 2022 年 6 月 28 日, PD-12.
- 8) 園山天暉, 齊藤勝彦, 池田 茂, 郭 其新, 田中 徹, 分子線エピタキシー法による ZnTe₀ 薄膜の成長と光電気化学特性の評価, 2022 年度電気・情報関係学会九州支部連合大会, オンライン, 2022 年 9 月 16 日, 02-1A-06.
- 9) Takaki Sonoyama, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Shigeru Ikeda, Tooru Tanaka, Photoelectrochemical properties of a highly-mismatched ZnTe₀ alloys grown by molecular beam epitaxy, 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-33), Nagoya, November 16, 2022, WeP-21-03.
- 10) Ryusuke Tsutsumi, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Shigeru Ikeda, Tooru Tanaka, MBE growth and photochemical properties evaluation of n-ZnS/ZnTe thin films, 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-33), Nagoya, November 16, 2022, WeP-21-05.
- 11) Muhamad Mustofa, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Tooru Tanaka, The Effect of MBE alternating growth of phosphorus-doped ZnTe thin films, 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-33), Nagoya, November 15, 2022, TuP-42-03.
- 12) 今田 樹生, 齊藤 勝彦, 郭 其新, 田中 徹, 分子線エピタキシー法による ZnNiO 薄膜の成長と評価, 2022 年応用物理学会九州支部学術講演会, 2022 年 11 月 26 日, 大分大学, 26Ca-1
- 13) 堤 龍介, 齊藤 勝彦, 郭 其新, 池田 茂, 田中 徹, n-ZnS/ZnTe ヘテロ接合光電極を用いた水の可視光分解用光触媒の開発, 2022 年応用物理学会九州支部学術講演会, 2022 年 11 月 26 日, 大分大学, 26Ca-2
- 14) 園山 天暉, 齊藤 勝彦, 郭 其新, 池田 茂, 田中 徹, ZnTe₀ 光電極における光電気化

学特性の酸素濃度依存性, 2022 年応用物理学会九州支部学術講演会, 2022 年 11 月 26 日, 大分大学, 26Ca-3

- 15) Muhamad Mustofa, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Tooru Tanaka, Alternating molecular beam epitaxial growth of phosphorus-doped ZnTe thin films, The 7th Asian Applied Physics Conference (Asian-APC), November 26–27, 2022, Oita University, 26Ea-2.
- 16) Muhamad Mustofa, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Tooru Tanaka, MBE alternating growth of phosphorus-doped ZnTe thin films using InP as dopant Source, 9th Malaysia-Japan Photovoltaics Workshop (MJPVW2022), December 2, 2022, Online.
- 17) Muhamad Mustofa, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Tooru Tanaka, Effect of P-doping in ZnTe thin films grown by molecular beam epitaxy under alternating supply, 2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学+オンライン, 2023 年 3 月 16 日, 16a-D221-1.
- 18) 園山 天暉, 齊藤 勝彦, 郭 其新, 池田 茂, 田中 徹, 分子線エピタキシー法による ZnTeO 薄膜の成長と光電極への応用, 2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学+オンライン, 2023 年 3 月 17 日, 17p-PB03-5.

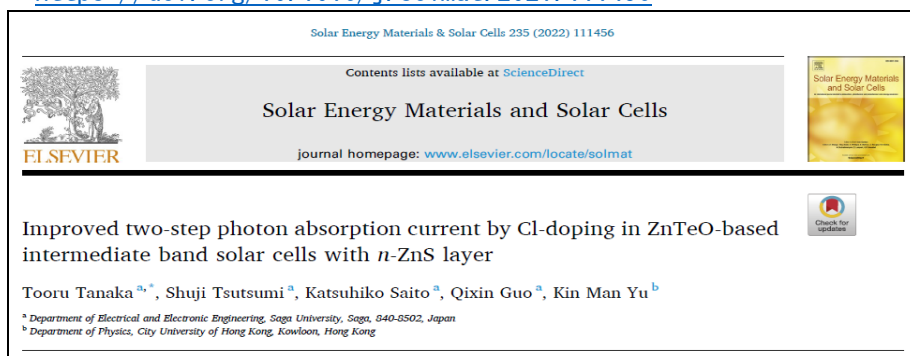
7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

論文発表

- ・ Solar Energy Materials and Solar Cells

<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111456>



- ・ RSC Advances (オープンアクセス) <https://doi.org/10.1039/D2RA06301H>

Cite this: *RSC Adv.*, 2023, 13, 575**Effect of heterojunction structures on photoelectrochemical properties of ZnTe-based photocathodes for water reduction**Tooru Tanaka,¹ Ryusuke Tsutsumi,² Tomohiro Yoshinaga,² Takaki Sonoyama,² Katsuhiko Saito,² Qixin Guo¹ and Shigeru Ikeda¹

(2) (1) 以外で当事業において作成したもの
該当無し

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 佐賀大学 (サガダイガク)

住 所： 〒840-8502

佐賀県佐賀市本庄町一番地

担 当 者： 教授 田中 徹 (タナカ トオル)

担 当 部 署： 理工学部 電気電子工学部門

(リコウガクブ デンキデンシコウガクブモン)

E - m a i l : ttanaka@cc.saga-u.ac.jp

U R L : <http://www.sc.ec.saga-u.ac.jp/>